ANALISI CHIMICA DELLE ACQUE MINERALI DI S. QUIRICO RELAZIONE DEL...

Luigi Calamai

Il Sig. Avv. Gaetano Lami, come proprietario di due sorgenti acquifere poste nel Vicariato di Rosignano, domandava non ha guari all' I. e R. Governo Toscano il permesso di porre a disposizione della Medicina le acque che da dette sorgenti fluivano in copia, siccome ritenevasi che potessero essere utili. Essendo quindi stata rimessa tale domanda all' Illustrissimo Sig. Proposto dell' I. e R. Collegio Medico fiorentino per le necessarie informazioni, degnavasi esso Sig. Proposto d' incaricare me ed il Prof. Antonio Targioni-Tozzetti di analizzarle chimicamente, e di riferire in proposito. — Una di queste acque è denominata *Acqua acidula di S. Quirico*, e l' altra *Acqua della Mofeta di S. Quirico*. — E poichè soddisfacemmo debitamente all' onorevole incarico affidatoci, come relatore io ne stesi il Rapporto. Avendo quindi il nostro R. Governo concesso quanto dal Sig. Lami era domandato, ha voluto nel tempo stesso che il detto Rapporto fosse reso di pubblica ragione. Eccone pertanto le parole testuali.

PARTE PRIMA

ACQUA ACIDULA DI S. QUIRICO

Presentasi quest' acqua assai limpida e scolorita. Se esaminasi per altro con qualche attenzione vi si scorgono alcuni corpiccioli natanti piccolissimi di un colore giallo-rossastro, i quali sono dall' acqua depositati lentamente. Filtrando una certa quantità di quest' acqua si arriva a raccoglierne tanti da poterli in qualche modo esaminare.

Il sapore di quest' acqua è acidetto, piacevole, e punto ferruginoso. Il suo odore non ha nulla di particolare. Il suo peso specifico, alla temp. di gr. 12,5 cent., è stato trovato = a 1,0010.

Riscaldata sviluppa dei gas in copia, e leggermente s' intorbida, perdendo il suo sapore acidetto. Tenuta in bocce chiuse col tappo smerigliato non si altera. L' alcool vi sviluppa esso pure molt' aria, e leggermente la intorbida. L' acido tannico puro, il cianuro giallo di ferro e di potassio, e quello pure rosso, non vi avvertono la presenza di sali di ferro. Lo stesso dicasi del solfocianuro di potassio. La carta di Laccamuffa ne è debolmente arrossata.

Se si evapora fino a siccità lascia un residuo bianchissimo polverulento, leggero, morbido al tatto, e quasi insipido. Se venga questo riscaldato anche ad un forte calore non si volge al rosso, nè al rosaceo, ma all' opposto prende una tinta bigiastra che altronde è appena distinguibile.

A questo residuo il solfocianuro di potassio liquido dà un poco di color rosaceo, se sia unito ad un poco d' acido cloroidrico purissimo; ma se il residuo proviene da acqua precedentemente filtrata con un buon filtro, il detto colore non si manifesta.

Ciò dunque fa escludere affatto la esistenza di sali di ferro disciolti in quest' acqua. Molti altri saggi qualitativi inoltre da noi istituiti inducono a stabilire che

essa contiene principalmente carbonati di calce e di magnesia, e poi altri composti costituiti da magnesia, da soda o da loro metalli, e dall'acido solforico e dal cloro; e che contiene ancora piccolissime quantità di acido silicico e di allumina.

Per determinare il quantitativo di questi materiali abbiamo preso grani 20357, peso toscano, di quest' acqua, cioè libb. 2. onc. 11. den. 8 e gr. 5, quantità corrispondente ad un chilogrammo, peso metrico di Francia. Evaporata fino quasi a secchezza, con alcool diluitissimo abbiamo diviso il residuo avuto in due parti, una solubile, ed una in detto liquido insolubile.

Una certa dose della stessa acqua, fuori della quantità sopraespressa, è stata da per sè evaporata, all'oggetto di istituire su di essa i relativi saggi qualitativi a proporzione che si andava innanzi con la operazione primitiva.

Il residuo insolubile in cui esistevano i carbonati prenominati, l'acido silicico e l'allumina, lo abbiamo disciolto in un eccesso d'acido cloroidrico, dopo averlo già arroventato. È rimasto indisciolto l'acido silicico, che è stato gr. 0,30. Alla soluzione filtrata abbiamo aggiunto ammoniaca pura in eccesso. La quale ci ha fatto raccogliere l'allumina, che è stata gr. 0,90.

Il liquido superstite lo abbiamo evaporato infino a siccità, ed il residuo ottenuto, dopo averlo arroventato per discacciare da esso il cloridrato d'ammoniaca, che conteneva, lo abbiamo disciolto in acqua pura, e fatto bollire con q. s. di carbonato di potassa. Con acqua alcoolizzata si sono lavati i carbonati avuti, e con acido solforico in leggero eccesso convertiti in solfati. Questi li abbiamo divisi con acqua alcoolizzata, ed al calore, dopo il conveniente disseccamento, ridotti allo stato anidro. Ecco di essi le quantità:

Solfato di calce . .	gr. 5,100
— di magnesia . .	» 18,750

Deduciamo dunque della parte insolubile di quest' acqua la seguente costituzione :

Carbonato di calce	gr	3,023
— di magnesia	»	13,236
Acido silicico	»	0,300
Allumina	»	0,900

La materia che abbiamo riscontrata in sospensione nell' acqua in esame era veramente sesquiossido di ferro, poichè il solfocianuro di potassio liquido, mentre solo non vi produceva alcun cambiamento di colore, unito all' acido cloroidrico (bene s' intende purissimo) vi produceva un color di sangue immediatamente. La quantità di questo sesquiossido non può per altro valutarsi maggiore di 1/16 di grano a chilogrammo, poichè da due chilogrammi di acqua abbiamo avuto per filtrazione un poco meno di gr. 0,125 di detto sesquiossido. — Non possiamo ritenere che desso provenisse da carbonato di ferro scompostosi nell' acqua stessa dopo essere stata presa alla sorgente, poichè il vaso che la conteneva era ben chiuso, e quando noi esaminammo l' acqua ocularmente e chimicamente era questa sempre quasi satura d' acido carbonico. — Il carbonato di ferro scomponesi quando esso si trova non più in contatto di quell' acido che lo costituisce un bicarbonato — Conseguentemente noi riteghiamo questo sesquiossido come un materiale accidentale, e non come un composto all' acqua appartenente. Perciò lo escludiamo dal novero delle sostanze che la mineralizzano.

Esaminando quindi l' altra parte, cioè la solubile, del residuo ottenuto dai gr. 20357 di acqua, dovevamo stabilire quanto cloro ed acido solforico vi esistesse, quanta era la magnesia salificata, e quanta soda o sodio era d' uopo di ammettere per formare con i due sopracitati corpi elettro-negativi dei composti neutri. Le diverse operazioni fatte, appoggiate in specie ad un metodo di eliminazione praticato dal Calamai in altre consimili analisi, e che per bre-

vità non descriviamo, ci hanno condotti a queste risultanze:

Cloro	gr. 1,750
Acido solforico	» 0,687
Magnesio	» 0,228
Sodio	» 0,730
Ossido di sodio	» 0,270
— di magnesio	» 0,176
totale	gr. 3,841

Con questi materiali abbiamo stabilito che la detta parte solubile sia costituita da:

Solfato di soda	gr. 0,014
— di magnesia	» 0,519
Cloruro di sodio	» 1,842
— di magnesio	» 0866
totale	gr 3,841

In questa ricomposizione di sostanze saline abbiamo cercato di combinare i due solfati di soda e di magnesia, in un rapporto esattissimo di equivalenza, avuto riguardo all'affinità speciale che hanno fra di loro, come dimostrò il Calamai or non ha molto, e così perchè la costituzione chimica dei materiali di quest'acqua sia presumibilmente la più compatibile.

Quindi emerge che in un chilogrammo di *acqua* detto *acidula di S. Quirico* si trova:

Solfato di soda.	grammi 0,03161
— di magnesia	» 0,02549
Cloruro di sodio	» 0,09043
— di magnesio	» 0,04253
Carbonato di calce.	» 0,14854
— di magnesia	» 0,63019
Acido silicico	» 0,01474
Allumina	» 0,04422
totale	grammi 1,04775

Riducendo le dette quantità nel rapporto di una libbra peso toscano = gr. 6912, si ha.

Solfato di soda	» 0,208
— di magnesia . . .	» 0,176
Cloruro di sodio . . .	» 0,625
— di magnesio . .	» 0,294
Carbonato di calce . . .	» 1,026
— di magnesia . . .	» 4,493
Acido silicico . . .	» 0,118
Allumina	» 0,355
totale gr	7,295

In quest'acqua si è quasi cercato invano la materia organica Quando si riduce l'acqua con l'evaporazione a dare il suo residuo secco, assume questo, come abbiamo avvertito, un colore bianchissimo; il quale si mantiene quasi bianco anche con un riscaldamento fortissimo. Non si mantiene così se l'acqua sia passata per vasi non abbastanza netti, e se esso residuo abbia soggiaciuto al trattamento dell'alcool. In questo caso si colora più o meno secondo la minore o maggiore purezza dell'alcool che vi s'impiega. Anche quando si adopera alcool ridistillato a bella posta, si ha questo coloramento, che è probabilmente dovuto ad un poco di quell'olio volatile, che l'alcool contiene, e da cui difficilmente si libera. In conseguenza chi giudica della presenza di materia organica in un residuo che sia stato in contatto con l'alcool può ingannarsi con gran facilità. Frattanto noi possiamo dire che quest'acqua sia quasi esente dal contenere materia organica

La sostanza, inoltre alle ricordate, che vi si trova in abbondanza, è l'acido carbonico. La determinazione della di lui quantità, per quanto fosse stata importante, pure non abbiamo cercato di farlo, poichè questa determinazione, onde averne risultati comparativi, è d'uopo sia fatta alla sorgente. Tuttavia siamo in grado di poter asserire, che quando incominciammo le nostre operazioni sopra quest'acqua

era dessa poco meno che satura di detta sostanza. Quindi considerando che l'acqua comune alla temperatura ed alla pressione ordinarie dell'atmosfera assorbe e ritien disciolto quasi un volume eguale al proprio di quest'acido, ben s'intende gassoso, ne viene che con tutta probabilità la di lui quantità nella variabilità di temperatura e di pressione dell'atmosfera, sia dai cent. cubici 300 ai 350 in ogni libbra di tale acqua, valutata cent. c. 339.6412.

Per questo fatto essa è veramente da riguardarsi come acidula, e per gli altri fatti anche un poco salino-magnesiaca. Non dicasi per altro che sia in modo alcuno *ferruginosa*, poichè non lo è. Ed infatti quand'anche la piccolissima quantità di sesquiossido di ferro da noi rinvenuto in sospensione nella medesima, fosse il risultato di tanto carbonato di ferro scomposto, ciò che altronde non sapremmo ammettere, la quantità di questo carbonato sarebbe tale da non dare all'acqua alcuno dei caratteri coi quali si distinguono le acque veramente ferruginose.

PARTE SECONDA

Acqua della Mofeta di S. Quirico.

Quest'acqua è naturalmente un poco torbida e giallastra. Stando all'aria intorbidasi sempre più, prendendo gradatamente un maggior colore. Dopo un poco di tempo, lasciata in vaso aperto, forma abbondante deposito di color giallo ocraceo, e si fa limpida, e scolorita.

Il sapore di quest'acqua è decisamente aspro metallico, l'odore è ferrigno, cioè somiglia quello che mandano alcuni minerali ferriferi. Il suo peso specifico, alla temperatura di gr. + 12,5 cent., lo abbiamo trovato = a 1,0013.

Riscaldata in vasi aperti sviluppa immediatamente

dell'aria in copia, si colora molto con prestezza, facendosi in ultimo ocracea, e depositando col raffreddamento la materia cui è dovuto questo colore. — L'acido tannico ed il cianuro giallo di ferro e di potassio v'indicano immediatamente la presenza dei composti ferrici. — La tintura di laccamuffa è da essa debolmente alterata nel suo colore.

Evaporandola infino a siccità dà un residuo di color giallo croceo, polverulento, e di sapore debolmente salso

Le ricerche quantitative vi scuoprono facilmente, oltre il ferro allo stato di carbonato, il carbonato di calce, quello di magnesia, e più la magnesia, la potassa, la soda, l'acido solforico, il cloro, l'acido silicico, e l'allumina

Poteva supporsi che in quest'acqua esistesse ancora del carbonato di manganese Era d'uopo che fosse cercato questo carbonato con ogni diligenza, e noi abbiamo voluto far ciò valendoci di quanti mezzi dava la scienza per scuoprirlo

Prima di tutto abbiamo sottoposto l'acqua all'azione della corrente elettrica per mezzo della pila di Bunsen Il risultato è stato affatto negativo

Dipoi abbiamo agito chimicamente sopra il residuo ocraceo avuto dall'acqua con l'evaporazione Questo residuo è stato prima esaurito con acqua alcoolizzata, e quindi in cassula di platino arroventato Su di esso abbiamo versato dell'acqua regia in eccesso, e poi si è fatto bollire La soluzione avuta l'abbiamo a freddo precipitata con un eccesso di ammoniaca purissima. Filtrato rapidamente il liquido, lo abbiamo lasciato in contatto dell'aria per ben due giorni In questo tempo non ha dato segno di separare sesquiossido di manganese — Diciamo questo, perchè se il detto residuo avesse contenuto del manganese, doveva nella soluzione rimanere un sale di protossido di manganese, il quale, per il contatto dell'aria e per la presenza dell'ammoniaca, si sarebbe

scomposto, e la sua base risoluta in sesquiossido che si sarebbe precipitato.

Volendo esser più certi nel giudicare abbiamo aggiunto a questo liquido del solfidrato di ammoniaca. Esso ha dato soltanto del solfo proveniente dalla scomposizione di detto solfidrato.

Restandoci per tuttavia qualche leggero dubbio abbiamo rivolte le nostre indagini sopra la materia ottenuta dalla soluzione dell' acqua regia per mezzo dell' ammoniaca, nella possibilità che accidentalmente l' ossido cercato si fosse ivi riunito.

Questa materia l' abbiamo dunque disseccata col calore, ed a freddo vi abbiamo versato sopra dell' acido cloroidrico in eccesso. Non abbiamo potuto osservare in questo caso il coloramento nero che produce il sesquiossido di manganese sciogliendosi in dell' acido, colorameuto prodotto dalla formazione del sesquicloruro di manganese, che ha un' esistenza precaria. Nè per il riscaldamento di questa soluzione abbiamo potuto verificare lo sviluppo del cloro, come avrebbe dovuto accadere quando in questo residuo fosse stato del sesquiossido di manganese.

La soluzione diluita ha per servito ad un altro sperimento concludentissimo. La si è precipitata, come suggerisce il Fuchs, col carbonato di calce ottenuto per la decomposizione del cloruro di calcio col mezzo del carbonato d' ammoniaca. Nel liquido non è rimasto che cloruro di calcio, mentre, se la soluzione avesse contenuto del cloruro di manganese, questo non sarebbe stato scomposto dal carbonato suddetto, e si sarebbe in conseguenza dovuto trovare nel liquido medesimo.

Finalmente, sopra altra quantità di residuo abbiamo voluto sperimentare, con ogni cautela, il metodo suggerito da tutti i chimici, di separare cioè gli ossidi di ferro da quelli del manganese, col succinato d' am-

moniaca. Abbiamo avuto anche con questo metodo l'ossido di ferro, ma non quello del manganese.

Perciò abbiamo dovuto concludere, che l'*acqua della Mofeta di S. Quirico è ferruginosa*, ma non *manganesiaca*.

Assicurati di ciò siamo passati alla determinazione quantitativa delle sostanze che quest'acqua minerale veramente contiene.

A quest'oggetto ne abbiamo evaporata gr. 20357, quantità corrispondente ad un chilogrammo, ed il residuo con alcool diluitissimo, lo abbiamo diviso in due parti, cioè una solubile e l'altra insolubile.

La solubile, con processo d'eliminazione, e con le relative operazioni di calcolo, ha dato:

Cloro	gr 0,814
Acido solforico	» 1,924
Magnesia	» 0,440
Potassa	» 0,367
Soda	» 0,556
Sodio	» 0,535
totale	gr 4,636

Questi materiali riuniti in combinazioni neutre, avuto riguardo alle affinità prevalenti, ed a quelle speciali conosciute, hanno formato:

Solfato di potassa	gr 0,678
— di soda	» 1,316
— di magnesia . . .	» 1,293
Cloruro di sodio	» 1,349
totale	gr 4,636

Osservando le proporzioni di questi composti, e rammentandosi che i pesi di equivalenza dei sopra nominati solfati sono, per quello di magnesia il 759,52, per quello di potassa il 1091,08, e per l'altro di soda il 892,06, si concepisce facilmente esservi eccedenza di questi due ultimi sali per for-

mare col primo combinazioni che lo sottraggano dall' azione decomponente del cloruro di sodio con cui si trova a contatto, per formare del cloruro di magnesio e dell' altro solfato di soda, così come sembrerebbe che dovesse accadere in ordine alle affinità più forti.

Dalla parte insolubile dovevamo stabilire il quantitativo dei carbonati di ferro, di calce, e di magnesia, e quello eziandio della silice e dell' allumina, contenuti in quest' acqua

Questa parte l'abbiamo perciò disciolta in acqua regia dopo averla già arroventata. Abbiamo per filtrazione preso l' acido silicico rimasto sul filtro; il quale è stato gr. 0,750

Il liquido acidissimo è stato precipitato con ammoniaca in eccesso. Il sesquiossido di ferro avuto si è lavato, e quindi trattato con potassa caustica *purissima*, onde separarvi l'allumina. Questa è stata gr 0,2. Il sesquiossido ben lavato e disseccato al calor rosso, è stato gr 1,850

La soluzione ammoniacale superstite l' abbiamo evaporata fino a siccità; il residuo è stato arroventato per privarlo di tutto il cloridrato d' ammoniaca che conteneva, e dipoi bollito in acqua con dose sufficiente di carbonato di potassa. I carbonati di calce e di magnesia che si sono ottenuti in quest' operazione, sono stati lavati con acqua alcoolizzata, e con acido solforico convertiti in solfati, che con acqua pure alcoolizzata, li abbiamo fra di loro divisi. Ridotti allo stato anidro hanno pesato.

Solfato di calce	gr 19,20
— di magnesia . .	» 3,50

Questi composti autorizzano a stabilire le quantità dei relativi carbonati dai quali procedono come appresso:

Carbonato di calce . .	gr. 14,343
— di magnesia . .	» 2,464

Gr. 1,850 poi di sesquiossido di ferro equivalgono

a gr 1,530 di protossido parimente di ferro, e questi a gr. 2,493 di carbonato

Quindi possiamo dedurre, che l' acqua della Mofeta di S. Quirico, secondo le nostre ricerche, contiene per ogni chilogrammo, peso metrico di Francia:

Solfato di potassa	grammi 0,0332
— di soda	» 0,0646
— di magnesia	» 0,0632
Cloruro di sodio	» 0,0662
Carbonato di ferro	» 0,1224
— di calce	» 0,704
— di magnesia	» 0,1213
Acido silicico	» 0,0368
Allumina	» 0,0098
totale grammi	1,2220

Oppure ridotto la proporzione suddetta ad unità di peso toscano, per ogni libbra, eguale a gr 6912

Solfato di potassa	gr 0,231
— di soda	» 0,446
— di magnesia	» 0,438
Cloruro di sodio	» 0,458
Carbonato di ferro	» 0,846
— di calce	» 4,869
Carbonato di magnesia	» 0,836
Acido silicico	» 0,254
Allumina	» 0,067
totale	gr. 8,445

In quest' acqua la materia organica si è palesato nei residui ottenuti per semplice di lei evaporazione, ma in dose tenuissima e poco valutabile.

L'acido carbonico sembra che la renda satura Dobbiamo riferire che al dischiudere il vaso che la conteneva sfuggì quest' acido come da un' acqua gassosa. Il vaso era stato tenuto per un certo tempo in una stanza un poco calda, mentre la stagione correva fuori alquanto fredda, e perciò se ne ebbe

quest'effetto Per conservare dunque quest' acqua, intanto che si facevano gli opportuni sperimenti, fu allora creduto di porla in bocce provvedute di tappo smerigliato.

Sicchè una tale acqua dobbiamo riguardarla come acidula ferruginosa, e come una dolle più ferruginose fra quelle conosciute che contengono il ferro allo stato di carbonato Per questo merita una speciale considerazione.

CONCLUSIONI

In sequela a questi risultati noi crediamo che l' *Acqua acidula*, e quella *della Mofeta di S. Quirico* possano impunemente essere amministrate si all' interno che all' esterno, nella cura delle diverse infermità cui il medico le potrà credere opportune; poichè, mentre non contengono sostanze realmente nocive alla salute di chi le bevesse, sono ambedue provviste di tali materiali, che hanno riputazione di valenti rimedi, in certe tali proporzioni specialmente *L' acqua acidula* p. e. col suo bicarbonato di magnesia, e con l' altro suo sale magnesiaco, può rendersi molto utile in varie malattie dei visceri addominali, e per il suo acido carbonico e carbonato di calce, come per l' insieme degli altri sali, anche a molte flemmasie croniche della pelle, ed in generale alle reumatalgie; e l' altr' *acqua*, veramente ferruginosa, *della Mofeta*, può, per il carbonato di ferro, di cui è doviziosa, e per gli altri sali che contiene rendersi utilissima nelle angioiti specialmente, nelle leucorree, negli indebolimenti delle vie digestive, e nella maggior parte delle affezioni erpetiche.

Quindi noi crederemmo che di ambedue quest' acque si potesse permettere il libero uso sotto la medica sorveglianza

Un avvertimento che noi crediamo opportuno ed anche necessario di dare per chi debba fare uso di esse è il seguente

» *L'acqua acidula di S. Quirico* può beversi
» anche in dosi generose senza che produca sconcerti gravi. Quella *della Mofeta*, atteso il contenere abbondante quantità di carbonato di ferro, può
» essere amministrata da poche once sino ad una
» libbra, o libbra e mezza il giorno agl'individui adulti,
» e così proporzionatamente ai meno adulti, ed ai più
» robusti. — Ambedue queste acque dovranno essere
» conservate in bocce ben chiuse, e tenute o capovolte o distese. Quella *della Mofeta* non può conservarsi in bocce sceme, se non per poco tempo;
» quando ha formato abbondante deposito, e si è
» resa limpida, e scolorita, non contiene più carbonato di ferro. In questo caso non è più adattata
» agli usi cui può essere prescritta.